

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AI

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021910

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 08-169660

(71)Applicant : SONY CORP  
CHUO DENKI KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.06.1996

(72)Inventor : SUGANO NAOYUKI  
MIYASHITA TAKAHIRO  
YAMATO KOJI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To retain efficient charging and discharging characteristics and ion conductivity and improve the cycle characteristic by adding specified transition metal compounds to a positive electrode active material.

SOLUTION: This positive electrode active material contains lithium manganese oxide ( $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ ) as a main component and to the material, transition metal compounds besides Mn compounds, e.g. a Ni compound, are added. Consequently, the lithium manganese oxide, which itself has low conductivity, is provided with conductivity. As a result, relatively independently of the particle size of the lithium manganese oxide and the addition amount of the conductive material to be mixed, extremely efficient charging and discharging reactivity and ion conductivity can be retained in any mixed state and a cathode active material with excellent cycle property can be obtained. Moreover, since the crystal structure of lithium manganese oxide to which the transition metal compounds are added can be retained, the cycle life can be prolonged.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision  
of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21910

(43) 公開日 平成10年(1998)1月22日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H101M 4/58  
10/40

識別記号

庁内整理番号

F1

H101M 4/58  
10/40

技術表示箇所

2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特開平10-184650

(22) 出願日

平成8年(1996)6月26日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川8丁目7番35号

(71) 出願人 592193764

中央電気工業株式会社

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番地

(72) 発明者 菅野 直之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック 内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 3 名)

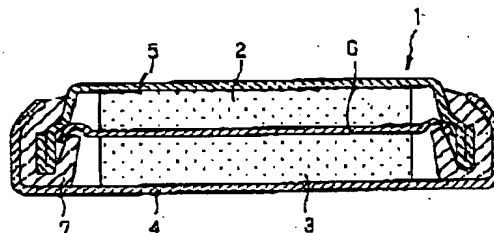
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いながら、その粒径に依存せず、またいずれの混合状態においても極めて効率的な充放電反応性、イオン導電性を保持でき、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】  $Li_xMnO_y$  (但し、 $x$ 、 $y$ は、それぞれ1、0の組成比を示す。) を主体とし、 $Mn$ 化合物以外の遷移金属化合物を添加した正極活物質からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムをドーピング及び脱ドーピング可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備える。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  (但し、 $x$ 、 $y$ は、それぞれ  $\text{Li}$ 、 $\text{O}$ の組成比を示す。)を主体とし、 $\text{Mn}$ 化合物以外の遷移金属化合物を添加した正極活物質からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極活物質における遷移金属化合物に含まれる遷移金属の  $\text{Mn}$  に対する原子比が0.005以上0.03以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記正極活物質に添加される遷移金属化合物が  $\text{Ni}$  化合物もしくは  $\text{Co}$  化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_5$  であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル用電子機器の電源等に用いられる非水電解液二次電池に関するものであり、特に正極材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器には、高エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム二次電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池などが挙げられる。特に、リチウムイオン二次電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れ、小型軽量電池に適合できる最も有望な電池である。

【0003】一般に、このリチウムイオン二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  からなる正極と、リチウムがドーブ及び脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極と、合成樹脂製の微多孔性膜からなるセパレータと、電解質を溶解した非水電解液とから構成されている。

【0004】一方、正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  ばかりではなく、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_5$  等の低コストなリチウムマンガン酸化物についても、開発研究が行われてきた。

【0005】しかしながら、従来の電解二酸化マンガンから合成した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いる場合には、粒径が大きいため、微粉グラファイト導電剤やアセチレンブラックといった導電剤を10%以上混合させ、接触点をより増大させ電子伝導を高める混合性状にして使用する必要があった。活物質の充放電性能を維持するために必要な導電剤

2

を添加することは、高容量化に対して推奨できるものではなく、高性能化と高容量化という相反する要望を同時に満たすことができない。

【0006】そこで、一般には、二次電池としての性能向上を図るために、正極活物質として微粉末の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン酸化物を用いることが検討されている。しかし、試験目的では、従来のごとく、導電剤を20%以上混合して電極を作製するという技術が取られていた。

【0007】また、微粉末のリチウムマンガン酸化物は、機械プレスだけで密に充填することができず、高密度で高容量を有する電極の製造が困難となっていた。微粉末のリチウムマンガン酸化物は、粉末としての性状から大容量で柔軟性を有する電極特にシート状電極に形成することが困難で、実用的電極を作製することができなかった。この微粉末リチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池においては、数十回の充放電により大きくサイクル特性が低下し、リチウムの出入りに伴い充放電性能が急速に失われた。

【0008】従来、充放電サイクルに伴うサイクル劣化を抑制する方法としては、極めて薄い電極を作製することにより、接触部分を多く取り、活物質が直接集電体と接することを目指した方法が取られていた。しかしながら、この方法では、活物質そのものの劣化に対して全く防衛がなく、極めて薄く電極を成形するには、微細な材料を用いる必要があり、上述の問題を残したものとなっていた。

【0009】さらに、従来の方法においては、微粉末の活物質からなる混合溶液を塗布、乾燥する工程において、ソル・ゲル状を呈した混合溶液の内部に残存する気泡を取り除くことができないため、均一な電極を得ることができず、安定した性能を得ることができなかった。そのため、自然落下による塗布に加えて機械的な加工装置を必要としていた。

【0010】また、より大電流での放電条件で使用可能な活物質としては、粒径が0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 程度の微粉末の粒径に比較的近いものがある。この小粒径の活物質は、逆により大きな比表面積を有することで、イオンの挿入脱離反応をよりスムーズに進める役割を果たす効果をもつ。これは、集電体に塗布するものではなく直接集電体に加工成形するものであるが、集電体に軽金属を用いる場合、加工成形などの大量生産に向いておらず、電極活物質合剤として成形加工するものに比べて量産性の低いものであった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように、これまで正極活物質として用いられているリチウムマンガン酸化物は、大粒径の場合には導電性が充分得られず、導電材が多く必要となり、このため容量を高めるのが困難である。また、微粒子の場合には、正極の充填密度がばらつ

いたり、或いは低くなり、さらには電極の柔軟性を欠いてしまい、サイクル特性や容量の面で問題が生じる。

【0012】そこで、本発明は、上述のような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、リチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いながら、その粒径に依存せず、またいずれの混合状態においても極めて効率的な充放電反応性、イオン導電性を保持でき、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明に係る非水電解液二次電池は、 $Li_xMn_yO_z$ （但し、 $x$ 、 $y$ は、それぞれ $Li$ 、 $O$ の組成比を示す。）を主体とし、 $Mn$ 化合物以外の遷移金属化合物を添加した正極活物質からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えていることを特徴とする。

【0014】また、正極活物質における遷移金属化合物に含まれる遷移金属の $Mn$ に対する原子比が0.005以上0.03以下であることが好ましい。

【0015】上記正極活物質に添加される遷移金属化合物は、 $Ni$ 化合物もしくは $Co$ 化合物であることが好ましい。

【0016】リチウムマンガン酸化物( $Li_xMn_yO_z$ )は、それ自体導電性が低いため、これを活物質として正極を構成するには、10重量%以上の量で導電材を混合することが必要であるが、このリチウムマンガン酸化物に遷移金属化合物を添加すると、この遷移金属化合物によって導電性が付与される。

【0017】したがって、比較的大粒径のリチウムマンガン酸化物を用いても、導電剤を増やしたり、特別な導電剤を用いることなく、通常の $Ni$ や $Co$ のリチウム化合物も正極材料とする場合と同じ製造により電極を作製することができ、同等の電池性能を得ることができる。

【0018】また、この遷移金属化合物が添加されたリチウムマンガン酸化物は、成型性に優れ、微粉末のリチウムマンガン酸化物を用いた場合においても、充填密度を高くでき、充放電容量の増大を図ることができる。すなわち、広い粒子径分布を有するリチウムマンガン酸化物を使用できる。

【0019】これにより、本発明に係る非水電解液二次電池においては、リチウムマンガン酸化物の粒径、及び正極材料に混合される導電材の添加量にあまり依存せず、いずれの混合状態においても極めて効率的な充放電反応性、イオン導電性を保持でき、サイクル特性に優れた正極活物質を提供できる。

【0020】しかも、この遷移金属化合物が添加されたリチウムマンガン酸化物は、充放電サイクルを繰り返しても結晶構造が保たれるので、従来以上のサイクル寿命

を得ることができる。

【0021】さらに、従来のリチウムマンガン酸化物では、長期充放電サイクルを行うと、容量の低下と共にセパレータでの劣化が起きていたが、遷移金属化合物が添加されたリチウムマンガン酸化物では、セパレータでの劣化が解消され、長時間の使用に充分耐えられるものとなる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る実施の形態に

10 ついて説明する。

【0023】本発明に係る非水電解液二次電池は、 $Li_xMn_yO_z$ （但し、 $x$ 、 $y$ は、それぞれ $Li$ 、 $O$ の組成比を示す。）を主体とし、 $Mn$ 化合物以外の遷移金属化合物を添加した正極活物質からなる正極と、リチウム金属、リチウム合金もしくはリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えている。

【0024】正極活物質に添加される遷移金属化合物は、当該化合物に含まれる遷移金属 $Mn$ に対する原子比が、0.005以上0.03以下となるような添加量で添加されるのが好ましい。

【0025】正極活物質において主体となる $Li_xMn_yO_z$ としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_2O_5$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li_2Mn_2O_5$ 等のリチウムマンガン酸化物等が挙げられ、このうち、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_2O_5$ がより好ましい。

【0026】これらリチウムマンガン酸化物を合成するための原材料としては、二酸化マンガン、二酸化ニマンガン、四酸化三マンガン、オキシ水酸化マンガン、硫酸マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン等が挙げられる。リチウムマンガン酸化物は、これらマンガン化合物とリチウム化合物とを混合し、酸素雰囲気下で熱処理することによって生成される。また、リチウムマンガン酸化物の製造方法は、これに限定されず、電解二酸化マンガンをを用いてもよい。

【0027】正極活物質に添加される遷移金属化合物としては、特に限定されるものではないが、 $Ni$ 化合物もしくは $Co$ 化合物であることがより好ましく、導電性の点から極めて効果的である。

【0028】ニッケル化合物としては、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、水酸化ニッケル、シュウ酸ニッケル化合物等、さらには有機ニッケル化合物等が挙げられる。

【0029】コバルト化合物としては、酢酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、水酸化コバルト、シュウ酸コバルト化合物等、さらには有機コバルト化合物等が挙げられる。

【0030】一方、正極活物質としては、リチウムをド

ープ及び脱ドーブ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フuran樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは、金属リチウム、リチウム合金（例えば、リチウム-アルミ合金）の他、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーが挙げられる。

【0031】電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを0.5～1.5モル/lなる濃度で有機溶媒に溶解させた非水電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、酢酸エステル化合物、プロピオン酸エステル化合物、ジ酢酸エステル化合物、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジエトキシプロパン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどの単独もしくは2種類以上混合した混合溶媒が挙げられる。

【0032】電解質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化燐酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化亜硫酸リチウムなどが挙げられる。

【0033】本発明に係る非水電解液、次電池の形状は、特に限定されるものではなく、コイン型電池、円筒状渦巻式電池、平板状角型電池、インサイドアウト型円筒電池等、いずれの電池にも適用可能である。また、本発明においては、小型電池に限定しているが、他格的には、大型電池に特に好適なものである。

【0034】

【実施例】以下、実際に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を主成分とした正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その効果を調べた。

【0035】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の合成

オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.5$ となるように計量し乳鉢に入れて混合し、加工成形し、さらに乳鉢を用いて粗く砕いた。次に、これをアルミナ製坩堝に入れて、電気炉を用いて酸素雰囲気下350℃で2時間、800℃で24時間熱処理した後、空冷まで冷却した。

【0036】得られた化合物は、X線回折測定により、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認できた。この化合物の粒子径分布は、レーザー式測定機による測定により、50%累積径で約40μmであった。

【0037】＜実施例1＞まず、硫酸ニッケル六水和物を0.01モル/l濃度になるように水に溶解させ、ニッケル水溶液500mlを作製した。このニッケル水溶液中に前記 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を29g投入し、スターラーを用いて攪拌させながら5%水酸化アンモニウム水溶液を

徐々に加えてpH10.0に調整し、この状態で1時間攪拌した。次に、この混合溶液をガラスフィルターを用いて濾過し、濾過した固形成分を取り出し、これを真空乾燥機で減圧下100℃で12時間乾燥させた。そして、得られた固形物にさらに700～800℃で10時間加熱処理を施して、残存している水分及び水酸基を除去した。

【0038】このようにして、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するNiの添加量が原子比で $\text{Ni}/\text{Mn}=0.015$ である正極材料 $\text{Ni}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0039】＜実施例2＞硫酸ニッケル六水和物を0.02モル/l濃度になるように水に溶解させ、ニッケル水溶液500mlを作製した。これ以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水溶液に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を29g投入し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するNiの添加量が原子比で $\text{Ni}/\text{Mn}=0.03$ である正極材料 $\text{Ni}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0040】＜実施例3＞硫酸ニッケル六水和物を0.03モル/l濃度になるように水に溶解させ、ニッケル水溶液500mlを作製した。これ以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水溶液に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を29g投入し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するNiの添加量が原子比で $\text{Ni}/\text{Mn}=0.0075$ である正極材料 $\text{Ni}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0041】＜実施例4＞硫酸コバルト七水和物を0.01モル/l濃度になるように水に溶解させ、コバルト水溶液500mlを作製した。これ以外は、実施例1と同様にして、コバルト水溶液に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を29g投入し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するCoの添加量が原子比で $\text{Co}/\text{Mn}=0.015$ である正極材料 $\text{Co}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0042】＜比較例1＞合成された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ にニッケル/コバルト処理を施さず、これを正極材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とした。

【0043】＜比較例2＞硫酸ニッケル六水和物を0.04モル/l濃度になるように水に溶解させ、ニッケル水溶液500mlを作製した。これ以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水溶液に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を29g投入し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するNiの添加量が原子比で $\text{Ni}/\text{Mn}=0.06$ である正極材料 $\text{Ni}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。

【0044】以上、得られた正極材料の分析結果を表1に示す。なお、Mnは誘導結合プラズマ法（JIS規格M8232による）により測定し、Mn以外の金属は原子吸光法により測定した。表1の結果から、ばは理論値通りの分析値が得られていることが確認できた。

【0045】

【表1】

	Li [%]	Mn [%]	MnO <sub>v</sub>	Ni [%]	Co [%]
実施例1	3.00	58.95	y=1.97	1.0	0
実施例2	3.76	58.02	y=1.96	2.0	0
実施例3	3.82	58.97	y=1.98	0.5	0
実施例4	3.78	58.94	y=1.97	0	1.0
比較例1	3.84	59.8	y=1.99	0	0
比較例2	3.66	57.0	y=1.94	4.0	0

#### 【0046】電池の組立

上述のように作製された正極材料（実施例1～実施例5、比較例1）を用いて、図1に示されるコイン型電池1を次のように作製した。

【0047】まず始めに、各々の正極材料を活性物質として用い、これに導電剤としてグラファイト、結着剤としてポリブチレンジニリデンを重量比で40：7：3の割合で混合した。これを50mg秤取り、アルミニウムネットとともに加圧プレス装置で直径15mmに成形し正極ベレット2とした。

【0048】負極としては、厚み1.6mmのリチウムを用意し、直径17mmに打ち抜いて負極ベレット3とし、予め用意された電池蓋4に負極ベレット3を加圧プレス装置で圧着した。

【0049】そして、上記正極ベレット2を電池缶5に載せ、その上にポリプロピレン製セパレータ（商品名：セルガード#2602、ヘキスト社製）6を配置した。これに、ポリブチレンカーボネイト：ジエチルカーボネイト＝1：1にLiPF<sub>6</sub>を1mol/lで溶解させてなる電解液を注液し、前記負極ベレット3が圧着された電池蓋4を載せ、ガスケット7によりかしめて封門した。

#### 【0050】電池試験

以上のようにして作製された実施例1～実施例5、比較例1のコイン型電池の開路電圧と、電池抵抗を測定した結果を表2に示す。なお、電池抵抗は、1kHzの交流電圧を与えて測定した。

#### 【0051】

【表2】

	電池開路電圧 [V]	電池抵抗 [Ω]
実施例1	2.98	12
実施例2	2.98	12
実施例3	2.98	13
実施例4	2.98	12
比較例1	2.97	13
比較例2	2.97	12

【0052】表2の結果からわかるように、実施例1～実施例4の正極材料を用いた電池においては、比較例1の電池と変わらぬ回路電圧と電池抵抗が得られ、リチウムマンガン酸化物に遷移金属酸化物を添加することによ

って電池性能が損なわれることはなかった。

【0053】また、実施例、比較例の正極材料を用いた各々の電池について、次のような充放電試験を行った。

【0054】まず、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>、上限電圧4.2Vで12時間充電し、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで放電させた。次に、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>、上限電圧4.2Vで5.5時間充電し、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで放電させるサイクルを5回繰り返した。

【0055】そして、上記の電池について、放電負荷性能試験として、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>、上限電圧4.2Vで5.5時間充電し、電流密度0.5～5mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで放電させるサイクルをそれぞれ9回づつ行った。

【0056】また、上記の電池について、放電サイクル試験として、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>、上限電圧4.2Vで5.5時間充電し、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで放電させるサイクル試験をそれぞれ繰り返した。これらの試験結果を図2及び図3に示す。

【0057】以上の結果から、リチウムマンガン酸化物（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）にMn以外の遷移金属（NiもしくはCo）化合物による処理を行った各実施例は、遷移金属化合物による処理を施さない比較例1に比べて、電池容量、サイクル特性に優れていることがわかった。とりわけ、ニッケル処理を行うことで極めて大きい効果が得られることがわかった。

【0058】また、比較例2の結果からわかるように、遷移金属の添加量が原子比で0.06になる場合には、石炭容量の低下が起こる。したがって、リチウムマンガン酸化物に添加される遷移金属化合物は、リチウムマンガン酸化物のMnに対する原子比が、0.03以下となるように添加されることがより好ましい。

【0059】また、実施例3の結果からわかるように、遷移金属化合物は、原子比が0.005以上となるように添加されることがより好ましい。

【0060】このように、本実施例においては、リチウムマンガン酸化物にニッケル化合物やコバルト化合物などのMn以外の遷移金属化合物を添加することにより、リチウムマンガン酸化物の表面に遷移金属のリチウム化合物に類似した構造が形成されることが、放電電圧

クルに伴う正極材料そのものの変質、表面層の劣化を効果的に抑制できるものと考えられる。

【0061】とりわけ、スピネル型のマンガン化合物は、リチウムの出入りにおいて、トンネル構造からリチウムをドーブ及び脱ドーブするために、その結晶構造が抵抗層となりやすく、構造劣化が起り劣化が進む一因として考えられていたが、Mn以外の遷移金属化合物を添加することにより、その性状を有用な材料に改良できる。

【0062】また、ニッケル化合物やバナジウム化合物等のMn以外の遷移金属化合物を添加することにより、これまでリチウムマンガン酸化物において問題とされていた導電性も大幅に向上する。したがって、大きな粒子径を有するリチウムマンガン酸化物を用いる場合にも、導電剤の添加量を増やしたり、特別な導電剤を用いることなく、従来の電池以上に優れた導電性を有する正極を得ることができ、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等のイオン導電性が高くリチウムイオン電池に用いられている正極材料と同等の性能を得ることができる。

【0063】上述したように、ここで示される非水電解液二次電池は、リチウムマンガン酸化物にMn以外の遷移金属化合物を添加することにより、正極がリチウムをドーブ及び脱ドーブするのに有用な性状に改良される。遷移金属化合物が添加されたリチウムマンガン酸化物からなる正極は、リチウムマンガン酸化物の粒径、及び正極材料に混合される導電材の添加量にあまり依存せず、いずれの混合状態においても極めて効率的な充放電反応性、イオン導電性を保持できる。

\*【0064】さらに、ここで示される非水電解液二次電池においては、充放電サイクルに伴う正極材料の変化を小さくでき結晶構造を保つことができるので、従来以上のサイクル寿命を得ることができる。

【0065】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムマンガン酸化物 $\text{Li}_x\text{MnO}_y$ （但し、 $x, y$ は、LiとMnの組成比を示す。）に、Mn以外の遷移金属化合物を添加することにより、止極活物質をリチウムをドーブ及び脱ドーブするのに有用な性状に改良することができる。

【0066】本発明は、リチウムマンガン酸化物を主体とする正極材料を用いるに際して、正極活物質の粒径、及び正極材料に混合される導電材の添加量にあまり依存せず、いずれの混合状態においても極めて効率的な充放電反応性、イオン導電性を保持でき、サイクル特性、サイクル寿命に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したコイン型電池の構成を示す断面図である。

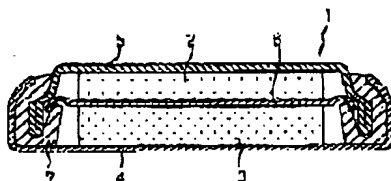
【図2】電流密度と放電容量との関係を示す特性図である。

【図3】サイクル数と放電容量との関係を示す特性図である。

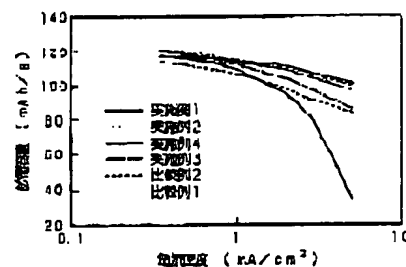
【符号の説明】

1 コイン型電池、2 正極ペレット、3 負極ペレット、4 電池蓋、5 電池缶、6 セパレータ、7 ガスケット

【図1】

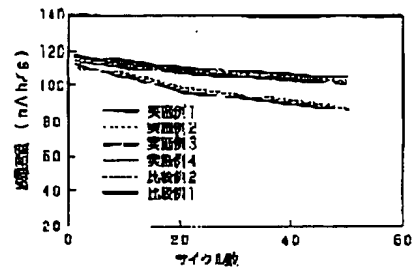


【図2】





[図3]



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 孝洋

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内

(72)発明者 山戸 公良

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番  
地 中央電気工業株式会社内